

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—32319

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 33/02  
// H 01 L 21/18  
27/14

識別記号

庁内整理番号  
6765—4G  
6851—5F  
6824—5F

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月1日

発明の数 2  
審査請求 有

(全 5 頁)

## ⑭ ケイ素材料の精製方法

⑮ 特 願 昭55—99986

⑯ 出 願 昭55(1980)7月23日

優先権主張 ⑰ 1979年8月16日 ⑱ 西ドイツ  
(DE) ⑲ P2933164.4

⑳ 発 明 者 ヨーゼフ・デイトル  
ドイツ連邦共和国ノイエツティ  
ンク・アム・ペーレンバツハ17

㉑ 発 明 者 ミヒアエル・ヴォールシュレー  
ゲル  
ドイツ連邦共和国ウンタープフ

㉒ 出 願 人 コンソルテイウム・フュア・エ  
レクトロヘミツシエ・インドウ  
ストリー・ゲゼルシャフト・ミ  
ット・ベシユレンクテル・ハフ  
ツング  
ドイツ連邦共和国ミュンヘン70  
ツイールシユタツトシユトラ  
ーセ20

㉓ 代 理 人 弁理士 佐々木清隆 外2名

## 明 細 書

## 1. [発明の名称]

ケイ素材料の精製方法

## 2. [特許請求の範囲]

1. 太陽電池製造用のケイ素材料を酸溶液による浸出によつて精製する方法において、本来公知の化学的精製段階と、 $10^{-6} \sim 10^{-4}$  パールの圧力下、 $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$  の温度における真空蒸発とを組合わせて行うことを特徴とする精製方法。

2. 真空蒸発を酸による浸出の後に続けて行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 精製すべきケイ素材料を  $20 \sim 60 \mu\text{m}$  の粒度にまで粉砕することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

4. 酸溶液として、水性塩酸とフッ水性化水素酸との混合物を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第3項までの何れか1項に記載の方法。

5. ケイ素1kgにつき酸溶液1～10Lを加え

ることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第4項までの何れか1項に記載の方法。

6. 精製すべきケイ素材料に付加的に方位性面化を行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項までの何れか1項に記載の方法。

7. 容器をつぼを加熱領域から  $20 \sim 40 \text{ mm/時}$  の速度で下降させることによつて方位性面化を行うことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。

8. ホウ素含量の高いケイ素材料を最初に溶解し、次に抽出用溶融物と接触させることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第7項の何れか1項に記載の方法。

9. 抽出用溶融物として、フッ化カルシウムとケイ酸カルシウムとの混合溶融物を用いることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

## 3. [発明の詳細な説明]

本発明の対象は太陽電池製造用のケイ素材料を酸溶液による浸出によつて精製する方法である。

本発明は先ず第一に太陽電池によるエネルギー

発生と関連して考慮されるべきものである。このような太陽電池によつて電気エネルギーと経済的に統合し得るエネルギーを供給し得るためには、十分に安価なベース材料のケイ素を使用に供することが必要であるが、地球上に  $\text{SiO}_2$  として実際に無尽蔵な量で存在するケイ素は先ず還元してから、精製しなければならない。高純度の電子工學用デバイスの製造に通常用いるようなケイ素材料のガス相を経る精製は、あまりにも費用がかかりすぎるために、問題外とされるが、太陽電池用ケイ素の純度にはこのような高い要求はなされていないので、これより費用のかからない方法を適用することができる。例えば、ケイ素材料の精製方法として、酸または酸混合物による処理から成る方法が公知である（例えばスイス特許第 567435 号明細書、米国特許第 2972521 号明細書および L. P. Hunt 等による“冶金品質ケイ素から太陽電池品質ケイ素への精製”太陽エネルギーの国際シンポジウム会報 1976 年参照）。しかしながら、これらの方法では、太陽電池の製造に十分と

(3)

$\sim 10^{-4}$  バールの圧力下で  $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$  の温度における真空蒸発と組合わせることによつて解決することができる。

精製のためにケイ素に真空処理を行うことは、すでに L. P. Hunt 等によつて研究されているが（Dow Lorning 社、Quart. Report 第 2 ERDA/JPL/954559-76/1977 年 1 月 2 日号）、これらの研究者による方法では精製効果を殆んど得ることができないので、原則としてこのような方法は望ましくないと彼らも勧告している。

本発明の方法によると、ケイ素がケイ素含量 95 重量%以上と埋められる冶金品質ケイ素であるケイ素材料を合計的に、望ましくは  $20 \sim 60 \mu\text{m}$  の範囲内の粒度（ $20 \mu\text{m}$  以下の粒度のものは 5 重量%以下）にまで粉砕し、酸水溶液を加える。この酸としては、特に塩酸およびフッ化水素酸を単独または望ましくは混合物として、特に約 3:1  $\sim$  1:2 のモル比の混合物として用いるのが適している。酸は 5  $\sim$  20 重量%の酸水溶液として、

(5)

特開昭 56-32319(2)

は云えない純度のものが得られるばかりでなく、非常に長い処理時間が必要であつた。

ヨーロッパ特許出願第 2135 号には、ケイ素を金属溶液物中に加え入れ、この溶液物中から再結晶し、抽出用溶液物によつて処理し、次に溶液物から偏析を利用して精製することから成る、ケイ素材料の精製方法が述べられている。この特許出願には費用のかからないケイ素の精製方法を扱っている他の文献も多く紹介されている。

また、西ドイツ公開第 2729464 号公報にもケイ素の精製方法が述べられているが、この方法では本来公知の化学的精製段階を行う前に、ケイ素を溶解し、次に徐々に冷却して再び固化させており、この方法ではケイ素の溶液物を抽出用溶液物と接触させることもできる。

それ故、本発明は先行技術に比べてかなり低い費用でかつ修容できる処理時間において、高い純度導びくような、ケイ素材料の精製方法を提供することである。

この課題は、本来公知の化学的精製段階を  $10^{-6}$

(4)

またフッ化水素酸は 2.5  $\sim$  10 重量%の酸水溶液として用いるのが合目的であるが、両者の酸水溶液の混合物の場合は、混合物の水分含量に關しては当然また別の割合が生ずる。

約 1 kg のケイ素材料に約 1  $\sim$  10 L の酸混合物を加えることが、有利であると判明している。処理時間は温度に依存しており、例えば  $20^\circ\text{C}$  においては約 4  $\sim$  48 時間であるが、 $80^\circ\text{C}$  においては約 1  $\sim$  24 時間に短縮することができる。処理過程間に使用された酸の全体または 1 部を排出して新鮮な酸または混合物成分と入れ替えることができる。この処理時間後に酸を除去し、得られた粉末が酸を含まないように洗浄する。この方法の望ましい態様としては、この酸処理を原則的には真空過程の次に行うことができるとしても、このように予め精製した粉末を溶解してから、真空蒸発を受けさせるものであるが、この方法の方が真空処理の後に流動状に発生するケイ素を直接に——場合によつては付加的なドーピングを行つた後に——太陽電池用小プレートに製造できるので大抵

(6)



の場合望ましい。

酸処理後に得られたケイ素粉末を次に、例えばアルゴン、窒素またはこれらの混合物のような保護ガス下で、常圧または常圧よりやや約0.3バーまで一減圧した圧力において溶解する。次に、圧力を徐々に減ずるが、もし徐々に行わない場合にはケイ素溶解物に含まれる不純物のために、しばしば急激なガス化を生ずる恐れがある。

適当なるつぼ材料としては例えば、高い密度を有するかまたは孔質でない物質を塗布できる無鉛、炭化ケイ素または窒化ケイ素が挙げられる。また、るつぼ中の溶解物の深さは約30 cmまでが有利である。例えばケイ酸カルシウム/フッ化カルシウムの保護溶解物を任意に塗布した無鉛スターラーによつて、または中位の周波数範囲における誘導攪拌によつて溶解物を攪拌する場合には、勿論さらに深い溶解物深さで行うことができる。

約 $10^{-6}$ ～ $10^{-4}$ バーの低圧に達した後、ケイ素溶解物の蒸発を約0.5～2時間にわたつて有利に行うことができる。

(7)



また、真空蒸発後に加熱領域から徐々にるつぼ全体を下げることに特に望ましく、この場合にも制御された条件下で固化した粗粒な精製ケイ素が得られる。この場合に、装入物の大きさに応じて約20～40 mm/時の下降速度で操作するのが有利である。この実施態様の場合にも、最後に固化する部分に不純物が蓄積するので、この部分は分離して再び出発物質に加えるかまたは除去しなければならない。加熱るつぼを降させることによつて方位性固化を行う場合には、この場合に不純物がすでに折出しており、露出した状態で酸の作用を受けることになるので、酸処理を最初の段階として行うのではなく、固化について粉碎後に初めてまたは粉碎中に行うことが有利である。

精製すべき冶金品質ケイ素が、太陽電池ベース材料の場合に絶対的なホウ素含量と理解される、約10 ppm以上の高いホウ素含量を有している場合には、溶解ケイ素を抽出用溶解物にも接触させることが有利である。抽出用溶解物による処理は必要に応じて行われるものであるが、最初の段階

(9)

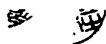


特開昭56- 32319(3)

このように精製したケイ素は次に一例えば西ドイツ公告第2508,803号公報に従つて一小ディスクまたはインゴットとしての太陽電池ベース材料に直接鍛造することができる。

他の精製法としては例えば、溶解物からケイ素棒を引上げることから成る、公知の“Czochralski法”(W. R. Runyanによる“ケイ素半導体テクノロジー”34～39頁、McGraw Hill出版、1965年)に従つて溶解ケイ素に方位性ある固化を生じさせることによつて精製を行うことができる。この方法で単結晶成長が望ましい場合には、単結晶を溶解物の表面下に沈め、回転させながら、この単結晶上に折出するケイ素を棒の形状に折出させるのであるが、太陽電池材料としては単結晶成長が必ずしも必要ではないので、最大約100 mm/時まで、望ましくは約50～75 mm/時の速い引上げ速度を適用して、純度が高く、粗粒な結晶性材料を得ることが可能である。溶解物の最後の約10重量%は不純物がこの部分に蓄積しているので、冶金品質ケイ素に戻し入れるのが望ましい。

(8)



として行うのが合目的である。再び固化したケイ素を次に細かくすり砕き、酸で処理し、再び溶解してから、真空蒸発によつて再精製する。抽出用溶解物としては、例えばケイ酸カルシウムおよびケイ酸マグネシウムのようなケイ酸アルカリ土、特に例えばフッ化カルシウムおよびフッ化マグネシウムのようなフッ化アルカリ土、ならびに例えばフッ化カルシウムとケイ酸カルシウム、フッ化マグネシウムとケイ酸マグネシウムならびにケイ酸カルシウムとケイ酸マグネシウムとから成るような混合溶解物が適している(例えば西ドイツ特許第1022806号明細書ならびに米国特許第3871872号明細書参照)。ケイ酸カルシウムを30～70重量%(混合溶解物に関して)含有するフッ化カルシウムから成る混合溶解物を酸化性雰囲気下で用いた場合に、特に良好な結果が得られる。

抽出時間は約0.5～1時間、温度は約1450～1600℃であることが望ましい。ケイ素に対する抽出用溶解物の量比は1:3～10:1の範

00

用で選択することが望ましい。

#### 実施例 1

8 重量 ppm のホウ素含量を有するケイ素材料を、先ず最初にジョークラッシャーで粉砕し、振動篩のみル中で 20 ~ 60  $\mu\text{m}$  の範囲の平均粒度を有する粉末になるまですり砕く。このケイ素材料粉末を、20 重量%の塩酸 5 L と 10 重量%のフッ化水素 5 L とから製した酸塩混合物によつて、80°C において 10 時間攪拌しながら浸出を行う。次に、この粉末を遠心洗浄槽内で酸がなくなるまで洗浄して、乾燥する。次に、この粉末を誘導加熱真空容器内、0.65 パールのアルゴン不活性ガス雰囲気下において密着し、容器物を 1600°C に維持した。この操作間に容器物は内径 15 cm の黒鉛るつぼ内に 12 cm の容器物深さで存在した。30 分間内に圧力を徐々に低下させることによつて  $5 \cdot 10^{-5}$  パールの真空中に調節した。この場合、約 1 時間かかる真空蒸発は黒鉛攪拌機を用いて容器物を攪拌することによつて促進することができた。

01

表 1

純度表示 (重量 ppm)

元 素	ケイ素材料	実施例 1	実施例 2
Fe	3500	1.5	0.2
Al	1200	<1	<0.2
Ca	1500	<1	<0.5
Mn	300	<0.5	<0.1
Ti	300	0.5	<0.1
Cr	40	<1	<0.1
Cu	40	<0.5	<0.1
B	8	8	7
P	30	<1	<1

#### 実施例 3

30 重量 ppm のホウ素含量を有するケイ素材料 5 kg を誘導加熱黒鉛るつぼ内において、 $\text{CaF}_2$  4 kg +  $\text{La}_2\text{O}_3$  3 kg +  $\text{SiO}_2$  3 kg から成る、工業的純度の抽出用酸混合物と共に密着し、1450 ~ 1500°C の範囲の温度に約 30 分間、容器物を接触させて

03

次に、ケイ素容器物を温度勾配の作用下で加熱して、太陽電池用に適した柱状構造を有するインゴットを作製した。このインゴットを切断して、小ディスクをホウ素ドーピングを有する太陽電池を形成するように加工した。処理に焼けて真空蒸発を行うことによる本発明の精製方法の成果は第 1 表から明らかである。

#### 実施例 2

8 重量 ppm のホウ素含量を有するケイ素材料を実施例 1 と同様に粉砕、摩砕し、篩で浸出を行つてから、真空処理した。次に黒鉛るつぼを加熱炉から 25 mm/時の速度で下降させることによつて、ケイ素容器物に方位性のある固化を行つた。このようにして形成された結晶構造は、柱状に配位した大きい粒度を示した。ケイ素の最初に固化した半分の純度は第 1 表に記載した。このケイ素から小ディスクを切断し、ホウ素ドーピングを有する太陽電池に加工した。

02

保持した。この容器物抽出は酸化性雰囲気 (空気) 下で行つた；(この操作は燃焼によるるつぼ損傷を減ずるために、窒素雰囲気下で行うこともできる)。

抽出明間後、フッ化カルシウム-ケイ酸カルシウム-容器物からケイ素を鉄込みによつて分離し、黒鉛セル中で徐々に鍛造する。次に実施例 1 と同様に密着処理、真空処理を行つて、更に精製する。続いて、ケイ素容器物をインゴット状に鍛造し、これを小ディスクに切断して、これから太陽電池を作製する。最初に含まれていた不純物成分に満して、得られた純度を第 2 表に記述する。

04

表 2

純度表示 ( 電線 ppm )

元 素	ケイ素材料	表 施 例 3
Fe	3000	1
Al	1500	< 1
Ca	1500	< 1
Mn	300	< 0.5
Ti	300	0.5
Cr	40	< 1
Cu	40	< 0.5
B	50	8
P	30	< 1

代 理 人    井 理 士 ( 8107 ) 佐   々   木   清   隆  
(ほか2名)



05

Japanese Unexamined Patent Publication (Kokai)

No. 56-32319

Publication Date: April 1, 1981

Title of the Invention:

PURIFICATION METHOD OF SILICON MATERIAL

Claims:

1. A method for purifying a silicon material for producing a solar cell by leaching with an acid solution, characterized in that a chemical purification stage known in the art and vacuum evaporation at a pressure of  $10^{-6}$  to  $10^{-4}$  bars and a temperature of 1,500 to 1,700°C are carried out in combination with each other.

2. A method according to claim 1, wherein said vacuum evaporation is carried out after and in succession to said leaching by the acid.

3. A method according to claim 1 or 2, wherein said silicon material to be purified is pulverized to a grain size of 20 to 60  $\mu\text{m}$ .

4. A method according to any of claims 1 through 3, wherein a mixture of aqueous hydrochloric acid and hydrofluoric acid is used as said acid solution.

5. A method according to any of claims 1 through 4, wherein 1 to 10 liters of water is added to 1 kg of silicon.

6. A method according to any of claims 1 through 5, wherein azimuthal solidification is additionally carried out for said silicon material to be purified.

7. A method according to claim 6, wherein said azimuthal solidification is carried out by lowering a

melting crucible from a heating area at a rate of 20 to 40 mm/hour.

8. A method according to any of claims 1 through 7, wherein a silicon material having large silicon content is first molten and is then brought into contact with a molten matter for extraction.

9. A method according to claim 8, wherein a molten mixture of calcium fluoride and calcium silicate is used as said molten matter for extraction.